

009581149

WPI Acc No: 1993-274695/199335

Related WPI Acc No: 1993-389413

XRAM Acc No: C93-122489

XRPX Acc No: N93-210947

Chemically amplified resist used in micro-engineering using excimer laser  
- comprises alkali soluble resin, radiation sensitive, acid generator and  
cpd. contg. nitrogen contg. basic gp

Patent Assignee: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (JAPS ); NIPPON GOSEI GOMU  
KK (JAPS )

Inventor: KOBAYASHI E; MIURA T; MURATA M; OTA T; YUMOTO Y

Number of Countries: 007 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 558280	A1	19930901	EP 93301340	A	19930223	199335 B
<u>JP 5232706</u>	A	19930910	JP 9273169	A	19920225	199341
US 5580695	A	19961203	US 9319871	A	19930219	199703
			US 94339289	A	19941110	
JP 11223948	A	19990817	JP 9273169	A	19920225	199943
			JP 98338209	A	19920225	
JP 11223951	A	19990817	JP 9273169	A	19920225	199943
			JP 98338214	A	19920225	
JP 3010607	B2	20000221	JP 9273169	A	19920225	200014
JP 3024128	B2	20000321	JP 9273169	A	19920225	200019
			JP 98338214	A	19920225	
JP 3050215	B2	20000612	JP 9273169	A	19920225	200032
			JP 98338209	A	19920225	

Priority Applications (No Type Date): JP 9273169 A 19920225; JP 92116722 A  
19920410; JP 98338209 A 19920225; JP 98338214 A 19920225

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 558280 A1 E 29 G03F-007/004

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL

JP 5232706 A 18 G03F-007/039

US 5580695 A 13 G03C-001/73

JP 11223948 A 11 G03F-007/038 Cont of application US 9319871

JP 11223951 A 12 G03F-007/039 Div ex application JP 9273169

JP 3010607 B2 15 G03F-007/039 Previous Publ. patent JP 5232706

JP 3024128 B2 21 G03F-007/039 Div ex application JP 9273169

Previous Publ. patent JP 11223951

JP 3050215 B2 15 G03F-007/038 Div ex application JP 9273169

Previous Publ. patent JP 11223948

Designated States (Regional): DE; FR; GB; IT; NL

Abstract (Basic): EP 558280 A

A novel chemically-amplified resist comprises: (a) a resin which is either alkali-soluble or contains an acid-dissociable gp. which becomes alkali-soluble upon dissociation; (b) a radiation-sensitive, acid-generating agent; (c) a cpd. contg. a N-contg. basic gp.; and (d) as opt. components one which controls the alkali solubility of the alkali-soluble resin and another which crosslinks this resin. When parts of the resist are irradiated, the acid-generating agent releases acid in the irradiated parts which catalyses a chemical reaction which varies the solubility of the resin and the opt. component so forming a pattern.

Pref., the resist comprises 100 pts.wt. resin, 0.001-10 pts.wt. N-contg. cpd. 1-70 pts.wt. acid generating agent, 5-150 pts.wt. opt. alkali-solubility controlling agent, and 5-95 pts.wt. crosslinker.

USE/ADVANTAGE - Can be used in micro-engineering using an excimer laser. It has high sensitivity and resolution and has good process stability

Dwg. 0/0

(19)日本国特許庁(J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-232706

(43)公開日 平成5年(1993)9月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1		
	7/004	5 0 1		
	7/028	5 0 3		
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
			審査請求 未請求	請求項の数3(全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-73169

(22)出願日 平成4年(1992)2月25日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 村田 誠

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 大田 利幸

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 勇元 喜次

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】(1)アルカリ可溶性樹脂、(2)感放射線性酸形成剤、(3)(1)のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、そして酸の存在下で分解されて(1)のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性制御効果を低下もしくは消失する性質または(1)のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進する性質を発現する化合物、および(4)含窒素塩基性化合物より構成されるポジ型感放射線性樹脂組成物 あるいは

(1)、(2)、(4)は上記と同じで(3)酸の存在下で(1)のアルカリ可溶性樹脂を架橋する化合物より構成されるネガ型感放射線性樹脂組成物。

【効果】現像性、パターン形状、解像度、接着性、フォークス許容性および残膜性に優れ、安定性も良好であり、特にエキシマーレーザーなどの遠紫外線以下の波長の放射線の照射にも好適に使用される感放射線性樹脂組成物を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) アルカリ可溶性樹脂、(2) 感放射線性酸形成剤、(3) (1) のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、そして酸の存在下で分解されて(1) のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性制御効果を低下もしくは消失する性質または

(1) のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進する性質を発現する化合物、および(4) 含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 (1) 置換メチル基、1-置換エチル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基およびアシル基から選ばれる少なくとも1種の酸解離性基を有するアルカリ不溶性または難溶性樹脂で、上記の基が酸解離したときにアルカリ可溶性である樹脂、(2) 感放射線性酸形成剤、および(3) 含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】 (1) アルカリ可溶性樹脂、(2) 感放射線性酸形成剤、(3) 酸の存在下で(1) のアルカリ可溶性樹脂を架橋する化合物、および(4) 含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、特にエキシマレーザなどの遠紫外線の如き放射線を用いる微細加工に有用なレジストとして好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 集積回路の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィにおける加工サイズの微細化がさらに進んでおり、近年では、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細加工を安定的に行うことのできる技術が必要とされている。そのため、用いられるレジストにおいても、 $0.5\mu\text{m}$ 以下のパターンを精度良く形成することが必要である。しかし、従来の可視光線( $700\sim400\text{nm}$ )または近紫外線( $400\sim300\text{nm}$ )を用いる方法では、 $0.5\mu\text{m}$ 以下のパターンを精度良く形成することは極めて困難である。それ故、より波長の短い( $300\text{nm}$ 以下)放射線を利用したリソグラフィ技術が検討されている。

【0003】 このような放射線としては、水銀灯の輝線スペクトル( $254\text{nm}$ )、KrFエキシマレーザ

( $248\text{nm}$ )などに代表される遠紫外線や、X線、電子線などを挙げることができる。これらのうち、特に注目されているのがエキシマレーザである。このため、使用されるレジストに関しても、エキシマレーザにより $0.5\mu\text{m}$ 以下のパターンを高感度、高解像度で、パターンのプロファイルが良く、フォーカス許容性(放射

線照射時に焦点がずれても良好なパターンを保つことができる)、現像性(現像時のスカムや現像残りが少ない)、残膜性(現像時に膜減りしない)、接着性(現像時にレジストパターンが剥がれない)などの性能が優れていることが必要とされる。さらに、最近では、放射線照射によって酸を発生させ、その触媒作用により感度を向上させる「化学増幅型レジスト」が提案されている。これらのレジストにおいては、一般に、感度は良好であるが、安定性に問題があり、例えば放射線照射から現像までの時間や放射線照射後の加熱温度の違いなどにより性能が大きく変化するという問題がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、新規な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、微細加工を安定的に行うことができ、高感度、高解像度で、パターンプロファイルが良く、フォーカス許容性、現像性、残膜性、密着性などの性能に優れ、安定性も良好であり、レジストとして好適な、感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は以下の説明から明らかとなろう。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、(1) アルカリ可溶性樹脂(以下、「樹脂(A)」という)、(2) 感放射線性酸形成剤(以下、「酸形成剤」という)、(3)

(1) のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、そして酸の存在下で分解されて(1) のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性制御効果を低下もしくは消失する性質または(1) のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進する性質を発現する化合物(以下、「溶解制御剤」という)、および(4) 含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物(以下、「第1の発明」という)により達成される。

【0006】 また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、(1) 置換メチル基、1-置換エチル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基およびアシル基から選ばれる少なくとも1種の酸解離性基を有するアルカリ不溶性または難溶性樹脂で、上記の基が酸解離したときにアルカリ可溶性である樹脂(以下、「樹脂(B)」という)、(2) 酸形成剤、および(3) 含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物(以下、「第2の発明」という)により達成される。

【0007】 更に、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、(1) 樹脂(A)、(2) 酸形成剤、(3) 酸の存在下で(1) のアルカリ可溶性樹脂を架橋する化合物(以下、「架橋剤」という)、および(4) 含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物(以下、「第3の発明」と

10

20

30

40

50

いう)により達成される。

【0008】以下、本発明の組成物について説明する。

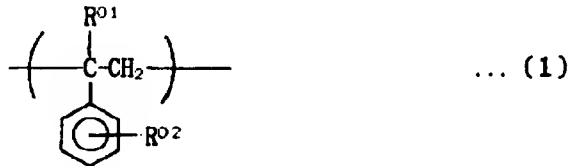
【0009】樹脂(A)

第1の発明および第3の発明で使用される樹脂(A)は、アルカリ現像液に可溶であるという性質を有するものであれば特に限定されない。従って、アルカリ現像液\*

\*と親和性を示す官能基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基などの酸性官能基を有する樹脂であればよい。好適な樹脂(A)としては、例えば下記式(1)

【0010】

【化1】



ここで、 $R^{01}$ は水素原子またはメチル基であり、 $R^{02}$ は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、 $-R^{03}COOH$ 、 $-OR^{03}COOH$  または  $-O\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}CR^{03}COOH$  であり、そして  $R^{03}$ は  $-(CH_2)_n-$  であり、 $n$ は1~4の整数である。

【0011】で表わされる繰返し単位、下記式(2) ※【化2】

【0012】 ※



ここで、 $R^{01}$ の定義は上記式(1)に同じである、

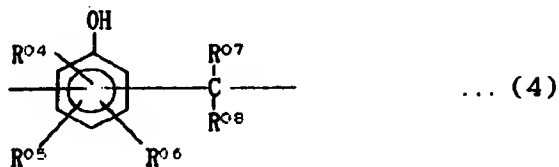
【0013】で表わされる繰返し単位、下記式(3) 30★【化3】

【0014】 ★



【0015】で表わされる繰返し単位および下記式 ☆【0016】

(4) ☆ 【化4】



ここで、 $R^{04}$ 、 $R^{05}$ 、 $R^{06}$ 、 $R^{07}$ および $R^{08}$ は、同一もしくは異なり、水素原子または炭素数1~4のアルキル基である、

【0017】で表わされる繰返し単位の少なくとも1つの繰返し単位を含有する樹脂を挙げることができる。

【0018】本発明における樹脂(A)は、式(1)、式(2)、式(3)または式(4)で表わされる繰返し

単位のみで構成されてもよいし、またその他の繰返し単位を有してもよい。ここにおけるその他の繰返し単位としては、例えば無水マレイン酸、フマロニトリル、アクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルアニリンなどの二重結合を含有するモノマーの二重結合が開裂した繰返し単位を挙げることができる。

【0019】本発明の樹脂(A)における式(1)、式(2)、式(3)および式(4)で表わされる繰返し単位の含有量は含有されるその他の繰返し単位により一概に決定できないが、通常、15モル%以上、好ましくは20モル%以上である。本発明の樹脂(A)の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という)が、好ましくは1,000~150,000、特に好ましくは3,000~100,000である。

【0020】本発明の樹脂(A)を製造する方法としては、例えば対応するビニルモノマーを重合して得ることもできるし、あるいはフェノール類とアルデヒド類を重合縮合して得ることもできる。これらの樹脂(A)のうち、式(1)または式(2)で表わされる繰返し単位を含有する樹脂は、水素添加率が70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下の水素添加物として用いることもできる。

#### 【0021】樹脂(B)

第2の発明で用いられる樹脂(B)は、上述の樹脂

(A)の酸性官能基のフェノール性水酸基またはカルボキシル基の水素原子を置換メチル基、1-置換エチル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基およびアシル基から選ばれる少なくとも1種の酸解離性基(以下、「置換基B」とする)で置換したアルカリ不溶性または難溶性樹脂である。ここで、酸解離性基とは酸の存在下で解離することが可能な基のことをいう。

【0022】置換基Bの具体例としては、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、メトキシエチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、ベンジルオキシメチル基、フェナシル基、ブromoフェナシル基、メトキシフェナシル基、 $\alpha$ -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ベンジル基、トリフェニルメチル基、ジフェニルメチル基、ブromoベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、ピペロニル基などの置換メチル基；1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基などの1-置換エチル基；トリメチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、*t*-ブチルジメチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、フェ

ニルジメチルゲルミル基などのゲルミル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；および

【0023】アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリスチル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、*p*-トルエンスルホニル基、メシル基などのアシル基を挙げることができる。

【0024】その中でも*t*-ブチル基、ベンジル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基または*t*-ブトキシカルボニル基が好ましい。

【0025】置換基Bの導入は、樹脂(A)の酸性官能基を介して行なわれ、置換基Bは、樹脂(A)の全酸性官能基に対し、好ましくは15~100%、さらに好ましくは30~100%導入する。樹脂(B)の分子量はGPCで測定したMwが好ましくは1,000~150,000、特に好ましくは3,000~100,000である。

【0026】樹脂(B)はアルカリ不溶性または難溶性である。アルカリ難溶性とは、第2の発明を用いて形成されるレジスト皮膜にパターンを形成する際の好適なアルカリ現像条件において、当該レジスト皮膜の代わりに樹脂(B)のみの皮膜を用いて同様のアルカリ現像を行った場合に、樹脂(B)が初期膜厚の50%以上の膜厚で、当該操作後に残存する性質をいう。

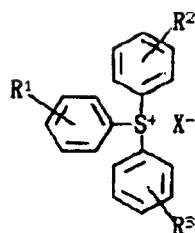
#### 【0027】酸形成剤

本発明で用いられる放射線に感応して酸を発生する化合物、すなわち酸形成剤は、例えばオニウム塩、ハロゲン含有化合物、キノンジアジド化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、ニトロベンジル化合物などであり、具体的には以下に示す化合物を例示することができる。

【0028】オニウム塩としては、例えばヨードオニウム塩、スルホオニウム塩、ホスホオニウム塩、ジアゾオニウム塩、アンモニウム塩などを挙げることができ、好ましくは下記式(5)

【0029】

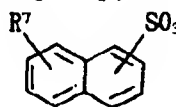
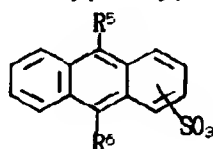
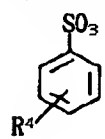
【化5】



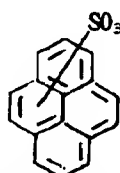
... (5)

ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、同一または異なり、水素原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基であり、そして

$X$ は $SbF_6$ 、 $AsF_6$ 、 $PF_6$ 、 $BF_4$ 、 $CF_3CO_2$ 、 $ClO_4$ 、 $CF_3SO_3$ 、



または



を示す。また、 $R^4$ は水素原子、アミノ基、アニリノ基、

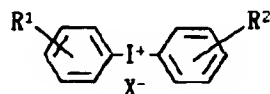
炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基であり、 $R^5$ および $R^6$ は炭素数1～4のアルコキシ基であり、 $R^7$ は水素原子、アミノ基、アニリノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基である、

【0030】で表わされる化合物、下記式(6)

\* 【化6】

【0031】

\*



... (6)

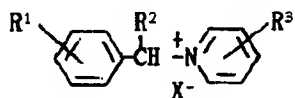
ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ および $X$ の定義は上記式(5)に同じである、

【0032】で表わされる化合物および下記式(7)

※ 【化7】

【0033】

※40



... (7)

ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $X$ の定義は上記式(5)に同じである、

【0034】で表わされる化合物を挙げることができる。

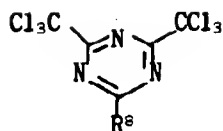
ヘテロ環状化合物などを挙げることができ、好ましくは下記式(8)

【0035】ハロゲン含有化合物としては、例えばハロ

【0036】

アルキル基含有炭化水素系化合物、ハロアルキル基含有

【化8】

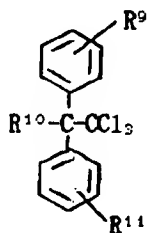


... (8)

ここで、 $R^8$ はトリクロロメチル基、フェニル基、メトキシフェニル基、ナフチル基またはメトキシナフチル基である、

【0037】で表わされる化合物および下記式(9) \* 【化9】

【0038】 \* 10



... (9)

ここで、 $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基または水酸基である、

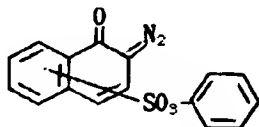
【0039】で表わされる化合物を挙げることができる。

※どを挙げることができる、好ましくは下記式(10)

【0041】

【0040】キノンジアジド化合物としては、例えばジ  
アゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物な※

【化10】



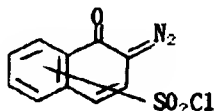
... (10)

【0042】で表わされる化合物、下記式(11)

★ 【化11】

【0043】

★



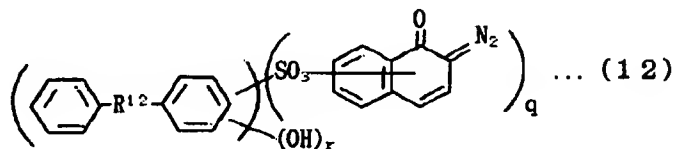
... (11)

【0044】で表わされる化合物、下記式(12)

☆ 【化12】

【0045】

☆

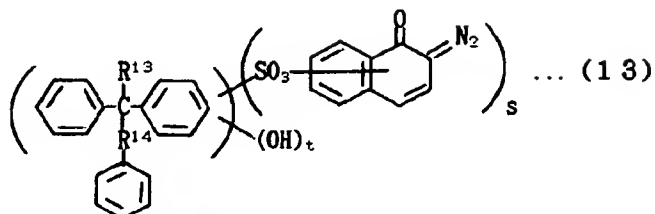


... (12)

ここで、 $R^{12}$ は  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$  または  $-\text{SO}_2-$  であり、 $q$ は1~6の整数であり、そして $r$ は0~5の整数である、ただし $q$ と $r$ の合計は1~6である、

【0046】で表わされる化合物および下記式(13) \* 【化13】

【0047】 \*



ここで、 $\text{R}^{13}$ は水素原子またはメチル基であり、 $\text{R}^{14}$ は  $-\text{CH}_2-$ 、

$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$  または  $-\text{SO}_2-$  であり、

$s$ は1~6の整数であり、そして $t$ は0~5の整数である、ただし $s$ と $t$ の合計は1~6である、

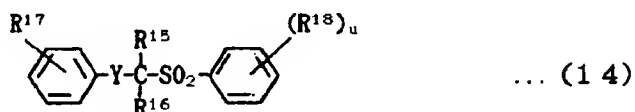
【0048】で表わされる化合物を挙げることができる。

※でき、好ましくは下記式(14)

【0050】

【0049】スルホン化合物としては、例えば $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンなどを挙げることが※20

【化14】



ここで、 $\text{Y}$ は  $-\text{C}(=\text{O})-$  または  $-\text{SO}_2-$  であり、

$\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ および $\text{R}^{18}$ は、同一または異なり、炭素数1~4のアルキル基またはハロゲン原子であり、そして

$n$ は0~3の整数である、

【0051】で表わされる化合物を挙げることができる。

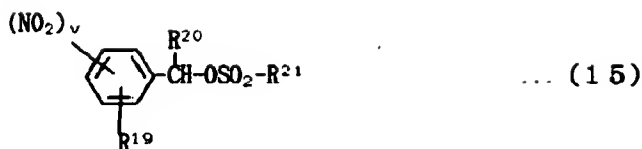
ルホネート化合物などを挙げることができ、好ましくは下記式(15)

【0052】ニトロベンジル化合物としては、例えばニトロベンジルスルホネート化合物、ジニトロベンジルス

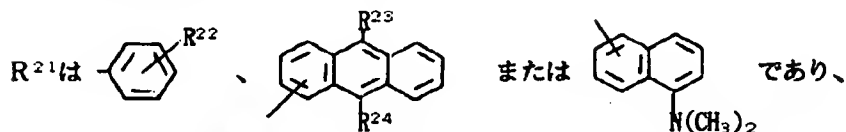
【0053】

【化15】





ここで、 $\text{R}^{19}$ は炭素数1～4のアルキル基であり、 $\text{R}^{20}$ は水素原子またはメチル基であり、



(ただし、 $\text{R}^{22}$ は水素原子またはメチル基であり、そして $\text{R}^{23}$ および $\text{R}^{24}$ は、同一または異なり、炭素数1～4のアルコキシ基である)、そして  $n$ は1～3の整数である、

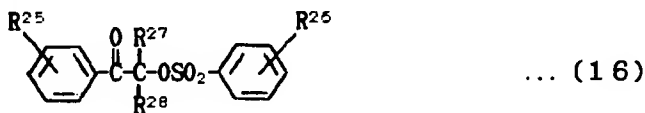
【0054】で表わされる化合物を挙げることができる。

\*ル、アリアルスルホン酸エステル、イミノスルホナートなどを挙げることができ、好ましくは下記式(16)

【0055】スルホン酸化合物としては、例えばアルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル\*

【0056】

【化16】



ここで、 $\text{R}^{25}$ および $\text{R}^{26}$ は、同一または異なり、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、そして $\text{R}^{27}$ および $\text{R}^{28}$ は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～20のアリアル基である、

【0057】で表わされる化合物、下記式(17)

※【化17】

【0058】

※



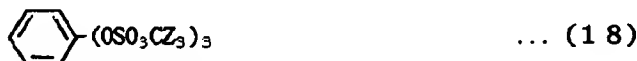
ここで、 $\text{R}^{29}$ は水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、そして $\text{R}^{30}$ および $\text{R}^{31}$ は、同一または異なり、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～20のアリアル基であるか、あるいは $\text{R}^{30}$ と $\text{R}^{31}$ は互いに結合してそれらが結合している窒素原子と一緒に環を形成していてもよい、

【0059】で表わされる化合物および下記式(18)

★【化18】

【0060】

★



ここで、 $\text{Z}$ はフッ素原子もしくは塩素原子である、

【0061】で表わされる化合物を挙げることができる。

50

【0062】これらのうち、オニウム塩およびキノンジ  
アジド化合物が特に好ましい。これら酸形成剤の配合量  
は、上記樹脂（A）または樹脂（B）100重量部に対  
して、好ましくは1〜70重量部であり、より好ましく  
は3〜50重量部、さらに好ましくは3〜20重量部で  
ある。1重量部未満では、十分なパターン形成能力が得  
られ難く、また70重量部を超えると、スカムを生じ易  
くなる。

#### 【0063】溶解制御剤

第1の発明では、溶解制御剤が用いられる。該溶解制御  
剤は、それ自体がアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性  
を制御する効果を有し、そして酸の存在下で分解、例え  
ば加水分解されてアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性  
制御効果を低下もしくは消失する性質または樹脂（A）  
のアルカリ溶解性を促進する性質を発現する化合物であ\*

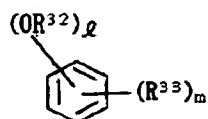
＊る。

【0064】該溶解制御剤としては、例えば酸性官能基  
に酸存在下にて遊離しうる置換基を導入した化合物が挙  
げられる。該置換基としては、特に限定されないが、例  
えば前記樹脂（B）にて述べた置換基Bまたはシリル基  
が挙げられる。ここで、シリル基の具体例としてはトリ  
メチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメ  
チルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、フェニ  
ルジメチルシリル基などが挙げられる。

【0065】該溶解制御剤は、低分子化合物でもよく、  
高分子化合物でもよい。例えば、下記式（19）、式  
（20）、式（21）、式（22）および式（23）

【0066】

【化19】



... (19)

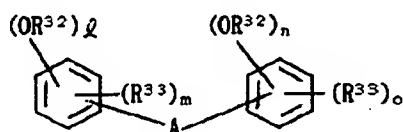
ここで、 $R^{32}$ は、同一でも異なってもよく、置換メチル基、1-置換エ  
チル基、ゲルミル基、シリル基、アルコキシカルボニル基、アシル基から選  
ばれる基であり、

$R^{33}$ は複数存在する場合は、炭素数4以下のアルキル基、フェニル基または  
ナフチル基であり、そして

$l$  および  $m$  は、 $l + m \leq 6$  および  $1 \leq l$  を満たす0以上の整数である、

【0067】

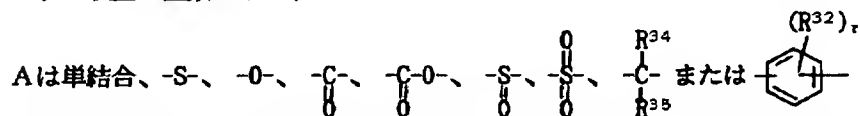
※ ※ 【化20】



... (20)

ここで、 $R^{32}$ および $R^{33}$ の定義は上記式（19）に同じであり、

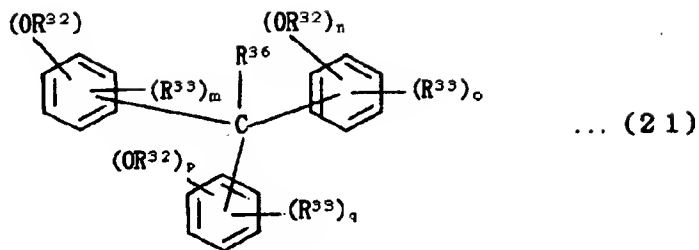
$l$ 、 $m$ 、 $n$ および $o$ は、 $l + m \leq 5$ 、 $n + o \leq 5$ および $1 \leq l + n$ を満  
たす0以上の整数であり、



である（ただし、 $R^{32}$ の定義は上記式（19）に同じであり、 $R^{34}$ および  
 $R^{35}$ は水素原子、炭素数6以下のアルキル基、アシル基、フェニル基または  
ナフチル基であり、そして $r$ は $0 \leq r \leq 4$ を満たす整数である）、

【0068】

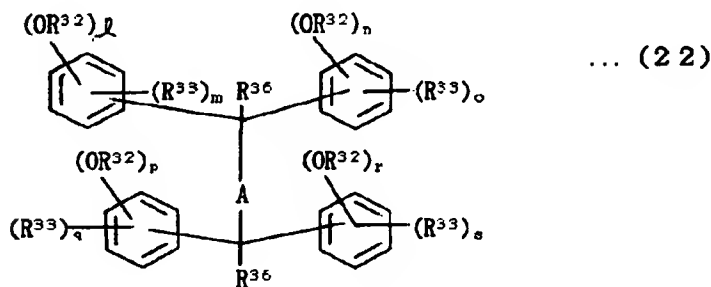
【化21】



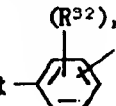
ここで、 $R^{32}$ および $R^{33}$ の定義は上記式(19)に同じであり、  
 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$ および $q$ は、 $l+m \leq 5$ 、 $o+n \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ および  
 $1 \leq l+n+p$ を満たす0以上の整数であり、そして  
 $R^{36}$ は水素原子、炭素数4以下のアルキル基またはフェニル基である、

【0069】

\* \* 【化22】



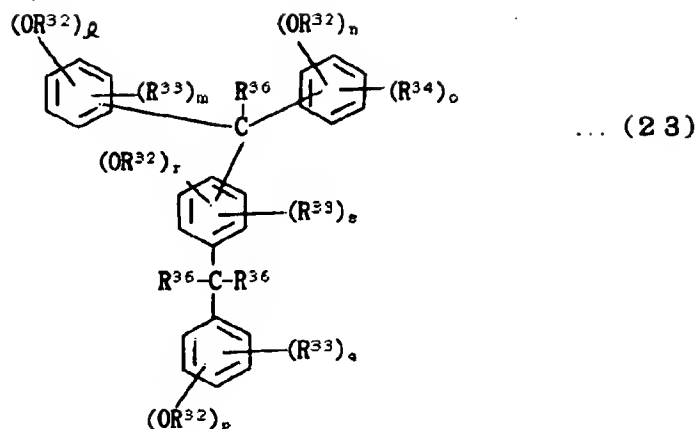
ここで、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ および $R^{36}$ の定義は上記式(20)に同じであり、  
 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ および $s$ は、 $l+m \leq 5$ 、 $n+o \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ および  
 $1 \leq l+n+p+r$ を満たす0以上の整数であり、

Aは単結合、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^{34}$ または  である

ただし、 $R^{32}$ の定義は上記式(20)に同じであり、 $R^{34}$ および  
 $R^{35}$ は水素原子、炭素数6以下のアルキル基、フェニル基またはナフチル基  
であり、そして $x$ は  $0 \leq x \leq 4$  を満たす整数である、

【0070】

【化23】



ここで、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ および $R^{36}$ の定義は上記式(21)に同じであり、  
 そして $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ および $s$ は、 $l+m \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ 、  
 $n+o \leq 5$ 、 $r+s \leq 4$ および $1 \leq l+n+r+p$ を満たす0以上の整数で  
 ある、

【0071】で表わされる化合物ならびに樹脂(A)に置換基Bまたはシリル基を導入した樹脂(以下、「樹脂C」という)を挙げることができる。

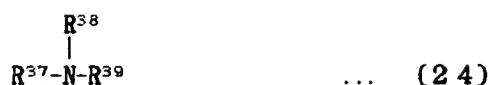
【0072】該溶解制御剤の配合量は、第1の発明において、樹脂(A)100重量部に対して、好ましくは5~150重量部、さらに好ましくは5~100重量部である。

#### 【0073】含窒素塩基性化合物

本発明に使用される含窒素塩基性化合物は、好ましくは下記式(24)~(28)で表わされる構造の少なくとも1種の構造を分子内に有する化合物である。

【0074】

【化24】



ここで、 $\text{R}^{37}$ 、 $\text{R}^{38}$ および $\text{R}^{39}$ は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで $\text{R}^{41}$ と $\text{R}^{42}$ は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、 $\text{R}^{40}$ 、 $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{42}$ および $\text{R}^{43}$ は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

【0075】式(24)で表わされる構造を分子内に有する化合物の具体例としては、アンモニア、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリジン、ピペリジンなどが挙げられる。

【0076】式(25)で表わされる構造を分子内に有する化合物の具体例としては、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、チアベンダゾールなどが挙げられる。

【0077】式(26)で表わされる構造を分子内に有する化合物の具体例としては、ピリジン、2-メチルピリジン、4-エチルピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、ニコチン酸アミド、ジベンゾイルチアミン、四醯酸リボフラミンなどが挙げられる。

【0078】式(27)で表わされる構造を分子内に有する化合物の具体例としては、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-

(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼンなどが挙げられる。

【0079】式(28)で表わされる構造を分子内に有する化合物の具体例としては、コハル酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ{[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][ (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]}、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)などが挙げられる。

【0080】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、樹脂(A)または樹脂(B)100重量部に対し、通常、0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部である。0.001重量部未満ではパターン形状および接着性が悪化する傾向があり、一方10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0081】架橋剤

第3の発明では、架橋剤が用いられる。該架橋剤は、酸、例えば放射線照射により生じた酸の存在下で樹脂(A)を架橋する化合物である。上記性質を有する化合物であれば、該架橋剤は特に限定されないが、例えば架橋反応可能な置換基を有する芳香族化合物を好適なものとして挙げることができる。

【0082】例えば-C(R<sup>44</sup>R<sup>45</sup>)-OR<sup>46</sup>基を有する芳香族化合物〔(但し、R<sup>44</sup>およびR<sup>45</sup>は、同一あるいは異なってもよく、水素原子あるいは炭素数1~4のアルキル基を表わし、R<sup>46</sup>は水素原子あるいは炭素数1~5のアルキル基、アラルキル基、-NR<sup>47</sup>R<sup>48</sup>基(但し、R<sup>47</sup>およびR<sup>48</sup>は、同一あるいは異なってもよく、炭素数1~4のアルキル基、ヘテロ原子を含有あるいは非含有の原子数3~8のシクロ環を表わす)、-COR<sup>49</sup>基(但し、R<sup>49</sup>は炭素数1~4のアルキル基または炭素数6~14のアリール基を表わす)〕、

【0083】-CO-R<sup>50</sup>を有する芳香族化合物(但し、R<sup>50</sup>は水素原子あるいは炭素数1~4のアルキル基を表わす)、-CR<sup>51</sup>=CR<sup>52</sup>R<sup>53</sup>基を有する芳香族化合物(但しR<sup>51</sup>、R<sup>52</sup>およびR<sup>53</sup>は、同一あるいは異な

【0084】これらの架橋反応可能な置換基としては、例えばグリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジリアルミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、ジエトキシメチルアミノ基、モルホリノメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基などが挙げられる。

【0085】上記置換基を有する芳香族化合物としては、例えばビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリヒドロキシスチレン系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン樹脂、メチロール基含有ベンゾグアナミン樹脂、メチロール基含有ユリア樹脂、メチロール基含有フェノール樹脂、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルキルエーテル基含有メラミン樹脂、アルキルエーテル基含有ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル基含有ユリア樹脂、アルキルエーテル基含有フェノール樹脂、アルキルエーテル基含有メラミン化合物、アルキルエーテル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシメチル基含有ユリア樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物などが挙げられる。

【0086】このうち、メチロール基含有フェノール樹

脂、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物およびアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましい。

【0087】架橋剤としては、さらに、樹脂(A)を上記に示す架橋反応可能な置換基で修飾して、架橋剤としての性質を付与したものを有利に使用できる。その場合の導入率は、樹脂(A)の酸性官能基の総量に対し、通常、5~60%、好ましくは10~50%、さらに好ましくは15~40%になるように調整される。5%以下では、十分な架橋反応を起こすことが困難で残膜率の低下、パターンの蛇行、膨潤などを招きやすく好ましくない。また、60%以上では、樹脂(A)のアルカリ可溶性の低下を招き現像性が悪化する傾向にある。

【0088】架橋剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、好ましくは5~95重量部、特に好ましくは15~85重量部、さらに好ましくは20~75重量部である。5重量部以下では、十分な架橋反応を起こすことが困難で残膜率の低下、パターンの蛇行、膨潤などを招きやすい。また、95重量部以上では、スクラムが多く現像性が悪化する傾向にある。

【0089】本発明の組成物においては、さらに必要に応じて、種々の添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、例えば塗布性、ストリレーションや乾燥塗膜形成後の放射線照射部の現像性を改良するための界面活性剤を挙げることができる。この界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、市販品としては、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックスF171、F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)、アクリル酸系またはメタクリル酸系(共)重合体であるポリフロンNo.75、No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)などが用いられる。

【0090】界面活性剤の配合量は、前記樹脂(A)または樹脂(B)100重量部当たり、通常、2重量部以下である。その他の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保安安定剤、消泡剤などを挙げることができる。

【0091】本発明の組成物は、前述した樹脂(A)または酸形成剤および必要により配合される各種添加剤

を、それぞれ必要量、溶剤に溶解させることによって調製される。

【0092】この際に用いられる溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどを挙げることができる。

【0093】また、これらの溶剤には、必要に応じてベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの高沸点溶剤を添加することもできる。

【0094】本発明の組成物は、上記の溶液の形でシリコンウェハーなどの基板上に塗布し、乾燥することによってレジスト膜を形成する。この場合、基板上への塗布は、例えば本発明の組成物を固体分濃度が5~50重量%となるように前記の溶剤に溶解し、濾過した後、これを回転塗布、流し塗布、ロール塗布などにより塗布することによって行われる。

【0095】形成されたレジスト膜には、微細パターンを形成するために部分的に放射線が照射される。用いられる放射線には特に制限はなく、例えばエキシマレーザなどの遠紫外線、シンクロトロン放射線などのX線、電子線などの荷電粒子線のような放射線が、使用される

酸形成剤の種類に応じて用いられる。放射線量などの照射条件は、組成物の配合組成、各添加剤の種類などに応じて適宜決定される。

【0096】本発明においては、レジストのみかけの感度等を向上させるために、放射線照射後に加熱を行なうことが好適である。この加熱条件は、組成物の配合組成、各添加剤の種類などによって異なるが、通常、30~200℃、好ましくは50~150℃である。

【0097】次いで行われる現像に使用される現像液としては、レジストパターンを得るためには、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンなどを溶解してなるアルカリ性水溶液などを使用することができる。

【0098】また、上記現像液に水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類や界面活性剤を適宜添加したアルカリ性水溶液を現像液として使用することもできる。さらに現像液として、クロロホルム、ベンゼンなどを使用することができ、この場合はネガ型のレジストパターンを得ることができる。

【0099】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例中、各種の特性は次のようにして評価した。

【0100】最適露光量

0.4 μmのラインアンドスペースが設計通りにパターン形成できる露光量。

解像度

最適露光量を与えた時に分離しているラインアンドスペースの最小サイズ。

パターン形状

走査型電子顕微鏡を用い、レジストパターンの方形断面の下辺長Aと上辺長Bを測定し、 $0.85 \leq B/A \leq 1$ である場合をパターン形状が良好であると判断した。ただし、パターン形状が裾を引いていたり、逆テーパ状になっている場合は、B/Aが上記範囲に入っていないと不良と判断した。

【0101】フォーカス許容性

ステッパの焦点をずらして露光した場合に、上記に定義した良好なパターン形状を保つことができる焦点のずれの範囲。

安定性

露光後、2時間放置してから露光後バークを行い、最適

露光量およびパターン形状を評価した。

#### 接着性

走査型電子顕微鏡を用い、レジストパターンの剥がれの程度を調べた。

【0102】Mw：東ソー社製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000XL 1本）を用い、流量1.0ml/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

#### 【0103】実施例1

ポリヒドロキシスチレン30gをテトラヒドロフランに溶解して、カリウム $\alpha$ -ブトキシド10gを添加し、攪拌下、0℃において、ジ- $\alpha$ -ブチルカルボネート75gを滴下し、6時間反応した。反応終了後、この溶液を水中に滴下し、析出したポリマーを真空乾燥器にて50℃で一晩乾燥した。得られたポリマーは、Mw=30,000、Mw/Mn=1.60で、NMR測定の結果からフェノール性水酸基の水素の63%が $\alpha$ -ブトキシカルボニル基で置換された構造であった。

【0104】このポリマー10gとトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.2gおよびジアミノジフェニルメタン0.02gを3-メトキシプロピオン酸メチル31gに溶解した後、0.2 $\mu$ mのフィルターで濾過して組成物溶液を調製した。調製した組成物溶液を、シリコンウェハー上に塗布した後に、100℃で2分間ベーキングを行い、膜厚1.0 $\mu$ mのレジスト膜を形成した。

【0105】形成したレジスト膜にステッパーを用いて、波長248nmのエキシマレーザーを30mJ/cm<sup>2</sup>照射した後、90℃で2分間露光後ベークを行い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間、23℃にて現像し、次いで水で30秒間リンスした。形成されたポジ型パターンは、表1に示したように良好な結果を与えた。さらにこのレジストパターンを150℃のホットプレート上で2分間加熱したところ、パターン形状の変化は認められなかった。

#### 【0106】比較例1

実施例1で用いた組成物溶液において、ジアミノジフェニルメタンを添加しない組成物溶液を調製し、エキシマレーザーの照射量を変化させた以外は同様にしてパターン形成を行った。結果を表1に示した。5mJ/cm<sup>2</sup>照射した場合に0.35 $\mu$ mのラインアンドスペースパターンが解像されたが、パターン上部において底が張り出すような形状であった。また、露光から露光後ベークまでの間隔を2時間とした場合には、表面に不溶層が形成し、パターンを解像することができなかった。

#### 【0107】実施例2

ポリヒドロキシスチレン54gをアセトンに溶解して、 $\alpha$ -ブチル $\alpha$ -ブromo酢酸27g、炭酸カリウム10

gおよびヨウ化カリウム9gを添加し、攪拌下、還流を続けながら、7時間反応した。反応終了後、この溶液を水中に滴下し、析出したポリマーを真空乾燥器にて50℃で一晩乾燥した。得られたポリマーは、Mw=18,000、Mw/Mn=1.87で、NMR測定の結果からフェノール性水酸基の水素の22%が $\alpha$ -ブチル酢酸残基で置換された構造であった。

【0108】このポリマー10gとトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.1gおよびニコチン酸アミド0.02gを3-メトキシプロピオン酸メチル31gに溶解した後、0.2 $\mu$ mのフィルターで濾過して組成物溶液を調製した。調製した組成物溶液を、シリコンウェハー上に塗布した後に、90℃で2分間ベーキングを行い、膜厚1.0 $\mu$ mのレジスト膜を形成した。

【0109】形成したレジスト膜にステッパーを用いて、波長248nmのエキシマレーザーを52mJ/cm<sup>2</sup>照射した後、100℃で2分間露光後ベークを行い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間、23℃にて現像し、次いで水で30秒間リンスした。形成されたポジ型パターンは、表1に示したように良好な結果を与えた。さらにこのレジストパターンを150℃のホットプレート上で2分間加熱したところ、パターン形状の変化は認められなかった。

#### 【0110】比較例2

実施例2で用いた組成物溶液において、ニコチン酸アミドを添加しない組成物溶液を調製し、同様にパターン形成を行った。表1に示したように、表面に不溶層が形成し、パターンを形成することができなかった。

#### 【0111】実施例3

マレイン酸とスチレンとの共重合体107gを酢酸エチルに溶解して、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン50gとp-トルエンスルホン酸0.1gを添加し、攪拌下、5℃において、3時間反応した。反応終了後、この溶液を蒸留水と混合し、分液ロートを用いてp-トルエンスルホン酸を抽出した後、ヘキサン中に滴下し、析出したポリマーを真空乾燥器にて50℃で一晩乾燥した。得られたポリマーは、Mw=11,000、Mw/Mn=2.1で、NMR測定の結果からマレイン酸のカルボン酸のうち52%がテトラヒドロピランニル基で置換された構造であった。

【0112】このポリマー10gとトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート0.2gおよびチアベンダゾール0.03gを3-メトキシプロピオン酸メチル31gに溶解した後、0.2 $\mu$ mのフィルターで濾過して組成物溶液を調製した。調製した組成物溶液を、シリコンウェハー上に塗布した後に、100℃で2分間ベーキングを行い、膜厚1.0 $\mu$ mのレジスト膜を形成した。

【0113】形成したレジスト膜にステッパーを用い



て、波長248nmのエキシマレーザを $38\text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 照射した後、90℃で2分間露光後ベークを行い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間、23℃にて現像し、次いで水で30秒間リンスした。形成されたポジ型パターンは、表1に示したように良好な結果を与えた。さらにこのレジストパターンを140℃のホットプレート上で2分間加熱したところ、パターン形状の変化は認められなかった。

#### 【0114】比較例3

実施例3で用いた組成物溶液において、チアベンダゾールを添加しない組成物溶液を調製し、エキシマレーザの照射量を変化させた以外は実施例3と同様にしてパターン形成を行った。結果を表1に示した。 $5\text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 照射した場合に、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンが解像されたが、パターン上部において底が張り出すような形状であった。また、露光から露光後ベークまでの間隔を2時間とした場合には、表面に不溶層が形成し、パターンを解像することができなかった。

#### 【0115】実施例4

クレゾールノボラック (m-p- $6/4$ ) 54gをアセトンに溶解して、t-ブチル- $\alpha$ -ブロモ酢酸27g、炭酸カリウム10gおよびヨウ化カリウム9gを添加し、攪拌下、還流を続けながら、7時間反応した。反応終了後、この溶液を水中に滴下し、析出したポリマーを真空乾燥器にて50℃で一晩乾燥した。得られたポリマーは、 $M_w=5,600$ 、 $M_w/M_n=4.8$ で、NMR測定の結果からフェノール性水酸基の水素の22%がt-ブチル酢酸残基で置換された構造であった。

【0116】このポリマー10gとトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.1gおよびニコチン酸アミド0.02gを3-メトキシプロピオン酸メチル31gに溶解した後、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のフィルターで濾過して組成物溶液を調製した。調製した組成物溶液を、シリコンウェハー上に塗布した後に、90℃で2分間ベークを行い、膜厚 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。

【0117】形成したレジスト膜にステッパーを用いて、波長248nmのエキシマレーザを $31\text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 照射した後、100℃で2分間露光後ベークを行

い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間、23℃にて現像し、次いで水で30秒間リンスした。形成されたポジ型パターンは、表1に示したように良好な結果を与えた。さらにこのレジストパターンを150℃のホットプレート上で2分間加熱したところ、パターン形状の変化は認められなかった。

#### 【0118】実施例5

ポリヒドロキシスチレン ( $M_w=9,000$ ) 10g、2,6-ビスメチロール-p-クレゾール4g、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.3gおよびジアミノジフェニルエーテル0.3gを3-メトキシプロピオン酸メチル31gに溶解した後、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のフィルターで濾過して組成物溶液を調製した。調製した組成物溶液を、シリコンウェハー上に塗布した後に、90℃で2分間ベークを行い、膜厚 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。

【0119】形成したレジスト膜にステッパーを用いて、波長248nmのエキシマレーザを $15\text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 照射した後、100℃で2分間露光後ベークを行い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間、23℃にて現像し、次いで水で30秒間リンスした。形成されたネガ型パターンは、表1に示したように良好な結果を与えた。さらにこのレジストパターンを150℃のホットプレート上で2分間加熱したところ、パターン形状の変化は認められなかった。

#### 【0120】比較例4

実施例5で用いた組成物溶液において、ジアミノジフェニルエーテルを添加しない組成物溶液を調製し、エキシマレーザの照射量を変化させた以外は実施例5と同様にしてパターン形成を行った。結果を表1に示した。 $5\text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 照射した場合に、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンが解像されたが、パターン表面において異物(直径 $0.02\sim0.05\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒子状の突起物)が生成し、微細加工には好ましくない形状であった。また、露光から露光後ベークまでの間隔を6時間とした場合には、 $5\text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ の露光量では、設計寸法 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ のパターンが $0.6\text{ }\mu\text{m}$ で形成されていた。

#### 【0121】

【表1】

表1

	露光直後に露光後ベークを行った場合				安定性	
	最適露光量 ( $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	パターン形状	接着性	フォーカス 許容性 ( $\mu\text{m}$ )	最適露光量 ( $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) パターン形状
実施例1	30	0.3	良好	良好	1.2	29 良好
実施例2	27	0.3	良好	良好	1.5	25 良好
実施例3	38	0.3	良好	良好	1.2	38 良好
実施例4	31	0.3	良好	良好	1.2	30 良好
実施例5	15	0.35	良好	良好	1.2	18 良好
比較例1	5	0.35	不良	不良	0.6	- 形成できず
比較例2	-	-	不良	-	-	- 形成できず
比較例3	10	0.4	不良	不良	0.3	- 形成できず
比較例4	5	0.4	異物	良好	0.9	3 異物

1. パターン形状、接着性、フォーカス許容性は0.4  $\mu\text{m}$ のラインアンドスペースでの結果

【0122】

【発明の効果】現像性、パターン形状、解像度、接着性、フォーカス許容性および残膜性に優れ、安定性も良\*

\*好であり、特にエキシマーレーザーなどの遠紫外線以下の波長の放射線の照射にも好適に使用される感放射線性樹脂組成物を提供する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G03F 7/038

H01L 21/027

識別記号

505

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

(72)発明者 三浦 孝夫  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内